

## NOVEL FAUJASITE-TYPE CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE CONTAINING IRON

Patent Number: JP59121115  
Publication date: 1984-07-13  
Inventor(s): IINO AKIRA; others: 02  
Applicant(s): IDEMITSU KOSAN KK  
Requested Patent:  JP59121115  
Application Number: JP19820233103 19821228  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B33/28  
EC Classification:  
Equivalents: JP1660054C, JP3021484B

### Abstract

PURPOSE: To obtain a faujasite-type crystalline aluminosilicate containing iron and having excellent thermal stability, by contacting a faujasite-type zeolite with an aqueous solution of an Fe salt under strongly acidic condition.

CONSTITUTION: A faujasite-type zeolite (Y-type) having an SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of >=4.6 and an Na<sub>2</sub>O content of <=2.4wt% is immersed in an aqueous solution of an Fe salt exhibiting strong acidity in water, e.g. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, etc. under strongly acidic condition (<1.9pH) at 0-100 deg.C for about 0.1-10hr under stirring to effect the contact reaction of the components with each other. The obtained faujasite-type crystalline aluminosilicate containing iron, has excellent thermal stability, is suitable as a catalyst or catalyst carrier for the conversion reaction of various organic compounds, and has the composition of formula (1) in terms of oxides, a lattice constant a<sub>0</sub> of 24.3Angstrom <=a<sub>0</sub><=24.7Angstrom, and a wavenumber Ycm<-1> of the asymmetric stretch vibration of TO<sub>4</sub> bond constituting the crystal unit in the IR-absorption spectrum satisfying the formula Y<=-116.7a<sub>0</sub>+3920 wherein a<sub>0</sub> is the lattice constant defined above.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-121115

|  |  |   |
|--|--|---|
| ⑫ Int. Cl. <sup>3</sup><br>C 01 B 33/28<br>// B 01 J 20/18<br>29/10<br>C 07 C 6/12 | 識別記号<br>Z 7310-4G<br>7158-4G<br>7059-4G<br>8217-4H | ⑬ 公開 昭和59年(1984)7月13日<br>発明の数 1<br>審査請求 未請求 |
|--|--|---|

(全 9 頁)

④ 新規なホージャサイト型鉄含有結晶質アルミニシリケート

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660  
番地

⑤ 特願 昭57-233103

市原市青葉台6丁目3番地の5

⑥ 出願 昭57(1982)12月28日

⑦ 出願人 出光興産株式会社

⑧ 発明者 飯野明

東京都千代田区丸の内三丁目1

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660

番号

番地

⑨ 代理人 弁理士 久保田藤郎

⑩ 発明者 飯田博

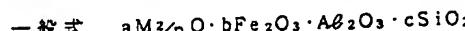
### 明細書

#### 1. 発明の名称

新規なホージャサイト型鉄含有結晶質アルミニシリケート

#### 2. 特許請求の範囲

1. 酸化物の型で表わしたモル組成が、



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を示し、nはMの原子価を示す。またa, b, cは次の関係を満たす。  
 $a = 1 \pm 0.3, 4.6 < c < 100, 0 < b < ?$ )  
 で表わされ、かつ格子定数  $a_0$  が  $24.30 \text{ \AA} \leq a_0 \leq 24.70 \text{ \AA}$  の範囲であると共に、結晶単位を構成する  $TO_4$  結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数  $\nu \text{ cm}^{-1}$  と前記格子定数  $a_0$  との関係が  $\nu \leq -116.7 a_0 + 3920$  であることを特徴とする新規なホージャサイト型鉄含有結晶質アルミニシリケート。

#### 3. 発明の詳細な説明

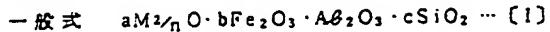
本発明は新規なホージャサイト型鉄含有結晶質アルミニシリケートに関し、詳しくは鉄を含有し、その鉄の少なくとも一部が結晶の骨格に組み込まれ、あるいは共有結合したものである新規な結晶構造のホージャサイト型鉄含有結晶質アルミニシリケートに関するもの。

従来、鉄を含有する結晶質アルミニシリケートとしては、結晶質アルミニシリケートにイオン交換または担持法により鉄を導入したり、あるいは結晶の形成時に鉄塩を存在させて鉄を導入する方法により得られたものが知られている。しかし、イオン交換あるいは担持法により鉄を導入したものは、結晶の基本構造はもとの結晶質アルミニシリケートと全く同一であつて、鉄はその構造中には入っていない。また、結晶形成時に鉄塩を存在させて合成したものとしては、鉄含有シリケート(特開昭53-76199号公報)あるいは鉄含有アルミニシリケート(特開昭53-76199号公報など)。

などがあるが、これらはいずれもホージヤサイト型ではなく、その用途も限られたものである。

本発明者らは上記従来の鉄含有アルミニノシリケートとは全く構造の異なる新規な結晶構造の鉄含有アルミニノシリケートを開発すべく鋭意研究を重ね、その結果本発明を完成した。

すなわち本発明は、酸化物の型で表わしたモル組成が、



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属およびまたはアルカリ土類金属を示し、nはMの原子価を示す。またa、b、cは次の関係を満たす。

$a = 1 \pm 0.3$ ,  $4.6 < c < 100$ ,  $0 < b < 7$ )

で表わされ、かつ格子定数  $a_0$  が  $24.30 \text{ \AA} \leq a_0 \leq 24.70 \text{ \AA}$  の範囲であると共に、結晶単位を構成する  $TO_4$  結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数  $Y \text{ cm}^{-1}$  と前記格子定数  $a_0$  との関係が  $Y \leq -116.7 a_0 + 3920$  であることを特徴とする新規なホージヤサイト型鉄含有結晶質アルミニノシリケートを提供するものである。

さらに、本発明の結晶質アルミニノシリケートは、結晶単位を構成する  $TO_4$  結合、具体的には  $SiO_4$ 、 $A\theta O_4$  の四面体の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数  $Y(\text{cm}^{-1})$  と前記格子定数  $a_0(\text{\AA})$  との間の関係が、

$$Y \leq -116.7 a_0 + 3920$$

となつてゐる点に大きな特徴がある。

これらの関係を、後述のする実施例および比較例の結果から作成したグラフに基いてさらに具体的に説明すれば、まず一般にホージヤサイト型ゼオライトの格子定数  $a_0(\text{\AA})$  と、結晶単位である  $TO_4$  の赤外線吸収（非対称伸縮振動）の吸収位置の波数  $Y(\text{cm}^{-1})$  との関係は、 $Y = -116.7 a_0 + 3921.5$  なる等式で表わされ、第1図の如きグラフとなる。また通常のイオン交換で鉄を含有せしめたもの、および沈着法にて鉄を含有せしめたものは、結晶単位に何ら影響を与えるものではないため、やはり格子定数  $a_0$  と吸収位置の波数  $Y$  との関係は上記と同じく第1図のグラフ（直線）上にのるものである。しかし、本発明の鉄含有結晶

本発明の結晶質アルミニノシリケートは、酸化物の型で表わしたモル組成が、前記一般式[1]で表わされるものである。ここでMは水素原子あるいはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属<sup>マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属</sup>のいずれか

1種または2種以上の中である。本発明のアルミニノシリケートには上記の如きアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属<sup>マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属</sup>と共に、さらにケイ素、アルミニウムならびに鉄が構成成分として含まれている。またこの結晶質アルミニノシリケートにおける  $SiO_2/A\theta_2O_3$  (モル比) は 4.6 以上であり、好ましくは 5~50 である。

次に、本発明の結晶質アルミニノシリケートは、格子定数  $a_0$ 、すなわち結晶の(642)面および(555)面に相当するX線回折のピークより算出した格子定数  $a_0$  が、 $24.30 \text{ \AA} \leq a_0 \leq 24.70 \text{ \AA}$  の範囲にあるものである。これは結晶質アルミニノシリケートが基本的にホージヤサイト型のゼオライトであることを示すものである。

質アルミニノシリケートでは  $a_0$  と  $Y$  の関係は、第1図の直線式  $Y = -116.7 a_0 + 3921.5$  よりも下方へずれたところ、特に、 $Y \leq -116.7 a_0 + 3920$  の範囲にある。このことは、鉄がイオン交換や沈着にて含有されているものではなく、結晶単位に何らかの影響を与える形態で含有されていることがわかる。なお、ここでイオン交換による含有とは、結晶質アルミニノシリケートの  $(A\theta O_2)^-$  に基づく交換サイトに鉄イオンがカチオンとして付加されている状態をいい、沈着による含有とは、結晶質アルミニノシリケート上に  $Fe_2O_3$  として付着している状態をいう。

一般に、赤外線吸収スペクトルによる  $TO_4$  の非対称伸縮振動の波数（振動エネルギーに対応）は、結晶質アルミニノシリケートの場合、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴ない高波数側（高エネルギー側）へシフトすると言われている（<sup>E.M.</sup> "Zeolite Chemistry and Catalysis" 80-117 <sup>E.M.</sup> Flanigen "Molecular Sieve Zeolites" <sup>E.M.</sup> Flanigen Advan. Chem. Ser. 101, 201 (1971) など）。一方、結晶質アルミニノシリ

ケートの格子定数は、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴なつて結晶格子が収縮するため低下するごととなる。従つて、第1図に示す直線のグラフの如く、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴なつて格子定数が下がり、それと共に  $TO_4$  の非対称伸縮振動エネルギーは増大することとなる。

これに対して本発明の鉄含有結晶質アルミノシリケートでは、格子定数と  $TO_4$  の非対称伸縮振動エネルギーの関係が、前述した直線のグラフより下方に位置している。このことは、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴なう上記振動エネルギーの増大を抑制する因子が存在することを意味している。それ故、本発明の結晶質アルミノシリケートには鉄が結晶骨格に何らかの影響を与える形態、すなわち結晶骨格に組み込まれているあるいは結晶骨格を形成する酸素あるいはケイ素に直接共有結合した形態にて含有されていることがわかる。

以上の如き構造よりなる本発明の結晶質アルミノシリケートは、様々な方法により調製することができるが、例えば次の如き方法にて調製する。

に浸漬するだけでもよいが、搅拌等を行なえばより短時間で目的を達成できる。またかかる接触は一回のみでもよいが、複数回繰り返すと、鉄含有量の高いアルミノシリケートが得られる。さらに接触に際して、超音波を使用することも効果的である。この接触反応の終了後、得られたアルミノシリケートを充分に洗浄し、さらに乾燥した後に焼成すれば、目的とする鉄含有結晶質アルミノシリケートが得られる。

以上の如き方法あるいは他の方法によつて得られた本発明の結晶質アルミノシリケートは、基本構造がホージャサイト型であり、かつ内部に特異な形態（例えば結晶骨格に組み込まれた形態あるいは結晶骨格のケイ素原子、酸素原子に直接共有結合した形態など）にて含有されたものであるため、従来の鉄含有アルミノシリケートとはその結晶構造および触媒作用等において著しく異なるものである。それ故、そのままの状態で各種反応の触媒として用いることもでき、また触媒の担体として用いることもできる。例えば、本発明の鉄含

まず、 $SiO_2/Al_2O_3$  モル比が 4.6 以上であつて  $Na_2O$  含量が 2.4 質量%以下、好みしくは 1 質量%以下の結晶質アルミノシリケートを原料として用いる。またこれを水蒸気処理したものであつてもよい。この条件を満たすアルミノシリケートであれば、各種のものが使用可能であるが、通常はホージャサイト型（Y型）のゼオライトが好ましい。この原料であるアルミノシリケートを用い、これを pH 1.9 以下の強酸性下において鉄塩水溶液を接触させると、アルミニウムが溶出し、代わりに鉄が組み込まれて特異な構造の鉄含有結晶質アルミノシリケートとなる。ここで鉄塩水溶液としては、様々なものがあるが、例えば  $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$  等水溶液中でアコ錯イオンを形成し、強酸性を示すものが望ましい。なお、アルミノシリケートを pH 1.9 以下の鉄塩水溶液と接触させる際の条件等については、特に制限はなく適宜定めればよいが、通常は 0～100℃の温度にて、0.1～10 時間程度接触させる。接触させる方法は、結晶質アルミノシリケートを単に鉄塩水溶液

有結晶質アルミノシリケートを触媒とし、これにトルエンを通すと不均化反応が起こり、しかも反応に伴う触媒上への炭素の析出が著しく少ないという特徴を示す。

なお、この反応を硫化状態下で行なうと効果的である。

本発明の結晶質アルミノシリケートは、各種の有機化合物の転化反応例えば、接触分解反応、アルキル化反応、異性化反応、水和反応、脱水反応、水素化分解反応、重合反応、脱金属反応、脱硫反応、脱窒素反応、改質反応等の触媒、または触媒担体として有用であり、それらの反応に際して、炭素析出量が著しく少なく、それ故、長期に亘つて高活性を維持することができる。また、この結晶質アルミノシリケートは、従来のアルミノシリケートに比べ、熱安定性が高く、高温度の焚却気中でも結晶性がくずれないという長所を有している。

さらに、本発明の結晶質アルミノシリケートは、触媒や触媒担体としてだけでなく、吸着剤として

も有用であり、従来の吸着剤にはない特異な吸着性を発揮する。

次に、本発明を実施例によつてさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

市販 Y 型ゼオライト ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 0.4 wt %,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 5.6) と、10 倍量の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$  水溶液 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  濃度 0.05 モル / l,  $\text{HNO}_3$  濃度 0.11 モル / l) を搅拌装置付容器に入れ、50 °C にて 2 時間逆流搅拌処理した。滤過水洗後、50 °C で 4 時間乾燥し、さらに 500 °C で 3 時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、8 倍量の  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  水溶液 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  濃度 0.025 モル / l) を搅拌装置付容器に入れ、以下実施例 1 と同様の操作を行ない鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 6

実施例 5 において逆流搅拌処理を 50 °C, 2 時間とし、乾燥を 50 °C にて 4 時間行なつたこと以外は実施例 5 と同様の操作を行ない、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 7

実施例 5 において  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  濃度を 0.5 モル / l とし、逆流搅拌処理を 20 °C, 2 時間とし、また乾燥を 20 °C にて 4 時間行なつたこと以外は実施例 5 と同様の操作を行ない。鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 8

実施例 4 における一連の操作を 2 回繰返し、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 9

実施例 4 における一連の操作を 3 回繰返し、鉄

#### 実施例 3

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、8 倍量の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  濃度 0.25 モル / l) を搅拌装置付容器に入れ、20 °C にて 2 時間搅拌処理した。滤過水洗後、20 °C で 4 時間乾燥し、さらに 300 °C で 3 時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 4

実施例 3 において焼成温度を 500 °C としたこと以外は実施例 3 と同様の操作を行ない、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 5

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、8 倍量の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  濃度 0.25 モル / l) を搅拌装置付容器に入れ、100 °C にて 2 時間逆流搅拌処理した。滤過水洗後、100 °C で 4 時間乾燥し、さらに 500 °C で 3 時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。

このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 10

実施例 6 において、焼成の代わりにロータリーキルン内で 680 °C にて 3 時間セルフスチーミング処理したこと以外は、実施例 6 と同様の操作を行ない、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 1 表に示す。

#### 実施例 11

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、30 倍量の 0.13 規定  $\text{HNO}_3$  水溶液を搅拌装置付容器に入れて 20 °C, 1 時間搅拌処理し、次いで滤過水洗し、90 °C で 4 時間乾燥後、500 °C で 3 時間電気炉内で焼成して硝酸処理ゼオライトを得た。続いてこの硝酸処理ゼオライトと、8 倍量の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  濃度 0.25 モル / l) を搅拌装置付容器に入れ、50 °C で 2 時間逆流搅拌処理した。滤過水洗後、50 °C で 4 時間乾燥し、さらに 500 °C で 3 時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性

状を第1表に示す。

#### 実施例1-2

実施例1と同じY型ゼオライトをロータリーキルン内で680°Cにて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の0.2規定HCl水溶液を搅拌装置付容器に入れて90°C、2時間還流搅拌処理し、次いで滤過水洗し、90°Cで4時間乾燥後、500°Cで3時間電気炉内で焼成して塩酸処理ゼオライトを得た。続いてこの塩酸処理ゼオライトを用い、以下実施例1-1と同様の操作を行なつて、鉄含有の結晶質アルミニノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

#### 実施例1-3

実施例1と同じY型ゼオライトをロータリーキルン内で680°Cにて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度0.5モル/L)を搅拌装置付容器に入れて50°C、2時間還流搅拌処理し、次いで滤過水洗し、50°Cで4時間乾燥後、450°Cで3時間電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミニノシリケートを得た。

#### 比較例3

比較例1のY型ゼオライトを電気炉内で500°Cにて3時間焼成した。このものの性状を第2表に示す。

#### 比較例4

実施例1で原料として用いた市販Y型ゼオライト( $\text{Na}_2\text{O}$ 含量0.4wt%,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5.6)の性状を第2表に示す。

#### 比較例5

比較例4のY型ゼオライトを電気炉内で500°Cにて3時間焼成した。このものの性状を第2表に示す。

#### 比較例6

比較例4のY型ゼオライトと、10倍量の0.19規定 $\text{HNO}_3$ 水溶液を搅拌装置付容器に入れて20°C、1時間搅拌処理し、次いで滤過水洗し、90°Cで4時間乾燥後、500°Cで3時間電気炉内で焼成した。このものの性状を第2表に示す。

#### 比較例7

実施例1-1における硝酸処理ゼオライトについ

ノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

#### 実施例1-4

実施例1と同じY型ゼオライトをロータリーキルン内で810°Cにて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度0.25モル/L)を搅拌装置付容器に入れて50°C、2時間還流搅拌処理し、次いで滤過水洗し、50°Cで4時間乾燥後、450°Cで3時間電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミニノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

#### 比較例1

市販のY型ゼオライト( $\text{Na}_2\text{O}$ 含量0.5wt%,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5.0)の性状を第2表に示す。

#### 比較例2

市販のY型ゼオライト( $\text{Na}_2\text{O}$ 含量2.1wt%,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5.1)を電気炉内で500°Cにて3時間焼成した。このものの性状を第2表に示す。

ての性状を第2表に示す。

#### 比較例8

実施例1-2における塩酸処理ゼオライトについての性状を第2表に示す。

#### 比較例9

比較例4のY型ゼオライトをロータリーキルン内で680°Cにて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の1.1規定 $\text{HNO}_3$ 水溶液を搅拌装置付容器に入れて20°C、1時間搅拌処理し、次いで滤過水洗し、90°Cで4時間乾燥後、500°Cで3時間電気炉内で焼成した。このものの性状を第2表に示す。

#### 比較例10

比較例4のY型ゼオライトと、8倍量のpH3.3に調整された $\text{FeSO}_4$ 水溶液( $\text{FeSO}_4$ 濃度0.50モル/L)を搅拌装置付容器に入れ、50°Cにて2時間還流搅拌処理した。滤過水洗後、50°Cで4時間乾燥し、さらに500°Cで3時間、電気炉内で焼成した。得られた結晶質アルミニノシリケートの性状を第2表に示す。

## 比較例 1 1

比較例 4 の Y 型ゼオライトと、5 倍量の pH 7.5 の NH<sub>4</sub>OH 水溶液とを搅拌装置付容器に入れ、搅拌しながら、全体の鉄塩濃度が 0.16 モル／ℓ になるように前記 Y 型ゼオライトの 5 倍量の Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液を入れ、50 ℃にて 2 時間還流搅拌処理した。滤過水洗後、50 ℃で 4 時間乾燥し、さらに 500 ℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。得られた鉄含有の結晶質アルミノシリケートにおける鉄は NH<sub>4</sub>OH によって生成した Fe(OH)<sub>3</sub> を加熱脱水した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であつた。このアルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

## 比較例 1 2

比較例 4 の Y 型ゼオライトと、8 倍量の Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液 (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 濃度 0.25 モル／ℓ) を搅拌装置付容器に入れ、100 ℃にて 2 時間還流搅拌処理した。滤過水洗後、100 ℃で 4 時間乾燥し、さらに 500 ℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。得られた結晶質アルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

例 1 4 と同様の操作を行ない結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 2 表に示す。

## 比較例 1 3

比較例 4 の Y 型ゼオライトと、8 倍量の pH 3.5 に調整された FeSO<sub>4</sub> 水溶液 (FeSO<sub>4</sub> 濃度 0.25 モル／ℓ) を搅拌装置付容器に入れ、50 ℃にて 2 時間還流搅拌処理した。滤過水洗後、50 ℃で 4 時間乾燥し、さらに 500 ℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。この一連の操作を 5 回繰返した。得られた結晶質アルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

## 比較例 1 4

比較例 7 における硝酸処理ゼオライトと、8 倍量の pH 3.5 に調整された FeSO<sub>4</sub> 水溶液 (FeSO<sub>4</sub> 濃度 0.25 モル／ℓ) を搅拌装置付容器に入れ、50 ℃にて 2 時間還流搅拌処理した。滤過水洗後、50 ℃で 4 時間乾燥し、さらに 500 ℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。得られた結晶質アルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

## 比較例 1 5

比較例 1 4 においてゼオライトとして比較例 8 の塩酸処理ゼオライトを用いたこと以外は、比較

第 1 表

| 実施例番号<br>生成した<br>アルミナシリ<br>ケートの性状                      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na <sub>2</sub> O 含量(重量%)                              | 0.1>  | 0.1   | 0.25  | 0.25  | 0.34  | 0.25  | 0.1   | 0.20  | 0.20  | 0.25  | 0.1   | 0.1   | 0.1>  | 0.1>  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量(重量%)                 | 5.1   | 4.9   | 7.5   | 7.5   | 16.2  | 8.0   | 8.4   | 9.8   | 11.3  | 8.0   | 6.5   | 5.9   | 7.2   | 15.5  |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比) | 6.8   | 6.3   | 7.9   | 7.9   | 10.6  | 10.3  | 9.0   | 12.2  | 14.8  | 10.3  | 13.7  | 17.5  | 21.2  | 10.6  |
| SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比) | 39.5  | 40.8  | 27.0  | 27.0  | 11.8  | 26.2  | 24.3  | 21.4  | 18.7  | 26.2  | 34.0  | 38.3  | 31.7  | 12.5  |
| 格子定数 $a_0$ (Å)   | 24.50 | 24.48 | 24.47 | 24.44 | 24.42 | 24.41 | 24.41 | 24.37 | 24.34 | 24.35 | 24.34 | 24.36 | 24.32 | 24.33 |
| TO <sub>4</sub> 結合の波数<br>$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )  | 1057  | 1060  | 1055  | 1065  | 1063  | 1064  | 1064  | 1072  | 1070  | 1070  | 1074  | 1074  | 1076  | 1076  |

第 2 表

| 比較例番号<br>生成した<br>アルミナシリ<br>ケートの性状                      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na <sub>2</sub> O 含量(重量%)                              | 0.5   | 2.1   | 0.5   | 0.4   | 0.4   | 0.1   | 0.1   | 0.1>  | 0.1>  | 0.2   | 0.4   | 0.15  | 0.2   | 0.1   | 0.1   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量(重量%)                 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 3.7   | 11.3  | 2.9   | 8.9   | 1.7   | 1.4   |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比) | 5.0   | 5.1   | 5.0   | 5.6   | 5.6   | 6.3   | 7.7   | 9.7   | 15.8  | 5.6   | 5.5   | 5.6   | 6.3   | 7.9   | 9.8   |
| SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比) | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 53.5  | 16.1  | 31.5  | 21.4  | 126.6 | 159.2 |
| 格子定数 $a_0$ (Å)   | 24.70 | 24.66 | 24.60 | 24.58 | 24.52 | 24.50 | 24.43 | 24.40 | 24.33 | 24.52 | 24.52 | 24.52 | 24.45 | 24.43 | 24.40 |
| TO <sub>4</sub> 結合の波数<br>$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )  | 1039  | 1044  | 1051  | 1053  | 1060  | 1062  | 1071  | 1074  | 1082  | 1061  | 1060  | 1060  | 1068  | 1071  | 1074  |

\* 1 NiO 含量を示す。

\* 2 SiO<sub>2</sub>/NiO(モル比)を示す。

## 参考例

実施例1～14で得られた鉄含有結晶質アルミニノシリケートの格子定数 $a_0$ とTO<sub>4</sub>結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 $\gamma$ との関係ならびに比較例5～15で得られた結晶性アルミニノシリケートの格子定数 $a_0$ とTO<sub>4</sub>結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 $\gamma$ との関係を整理して第1図に示す。この第1図において比較例5～15についての $a_0$ と $\gamma$ との関係はほぼ $\gamma = -116.7 a_0 + 3921.5$ のグラフ上有るが、実施例1～14についてはすべて上記グラフの下側、特に $\gamma \leq -116.7 a_0 + 3920$ の範囲に存在することがわかる。

## 応用例

上述の実施例あるいは比較例で得られた結晶質アルミニノシリケートを500Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成型後、32～65メッシュの大きさに筋別し、これを触媒として内径6mmのステンレス製反応器に5mlを充填し、この反応器にて水素加圧下で下記の条件でトルエンの反応を行なつた。

第3表

| 結晶質アルミニノシリケート |                  | トルエン転化率<br>(mol%) | 炭素質物質<br>蓄積量 (wt%) |
|---------------|------------------|-------------------|--------------------|
| 鉄の含有形態        | 種類 <sup>1)</sup> |                   |                    |
| 鉄結合型          | 実施例12            | 5.9               | 21.6               |
|               | " 6              | 8.0               | 4.0                |
|               | " 8              | 9.8               | 54.7               |
| 鉄イオン交換型       | 比較例10            | 3.7               | 9.0                |
|               | " 13             | 8.9               | 25.4               |
|               | " 11             | 11.3              | 10.3               |
| 鉄沈着型          | " 5              | 0                 | 5.5                |
|               | " 7              | 0                 | 5.4                |
| 無担持型          |                  |                   | 13.5               |

\* 1 得られた実施例あるいは比較例の番号で示す。

\* 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した含量を示す。

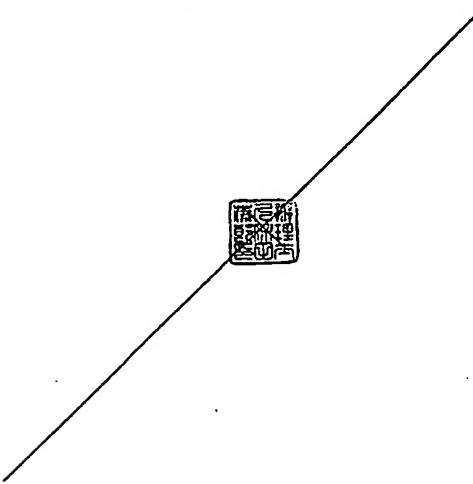
反応温度：350°C

反応圧力：60Kg/cm<sup>2</sup>G

トルエン供給速度：20ml/hr. (LHSV = 4)

水素+硫化水素(0.2vol%)の供給速度)：210ml/min.

ここで起る主な反応はトルエンの不均化反応、トルエンの核水素化反応および水素化分解反応である。トルエンの転化率と、反応中に触媒上に蓄積した炭素質物質の量を第3表に示す。



## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1～14および比較例5～15における格子定数 $a_0$ とTO<sub>4</sub>結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 $\gamma$ との関係を示すグラフである。

特許出願人  
代理人

出光興産株式会社  
井理士 久保田 順郎



